

**Adriana Filipa Tiago Nogueira**

**Desenvolvimento de materiais  
termocrómicos/termoeléctricos  
em filmes finos**

**Lisboa, 2010**

**Universidade Nova de Lisboa**

**Faculdade de Ciências e Tecnologia**

Departamento de Engenharia de Materiais

# **Desenvolvimento de materiais termocrómicos/termoeléctricos em filmes finos**

**Adriana Filipa Tiago Nogueira**

Dissertação efectuada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da

Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de

Mestre de Engenharia de Materiais

**Orientadora: Professora Doutora Isabel Ferreira**

**CENIMAT/I3N – Departamento de Ciências dos Materiais da FCT/UNL**

**Lisboa, 2010**

## **Agradecimentos**

Neste semestre que agora termina deparei-me com um mundo que pouco ou mesmo nada conhecia: o mundo da investigação. Foi surpreendente ver o meu progresso ao longo destes meses, progresso este que o devo a muitas pessoas que me ajudaram em vários aspectos e que sem elas não conseguiria chegar a esta etapa fundamental da minha vida.

Assim sendo, em primeiro lugar, quero agradecer à Professora Doutora Isabel Ferreira por toda a orientação dada durante estes meses que trabalhamos em conjunto. Por saber sempre dizer as palavras certas na altura em que eu pensava que já não existia a tão desejada luz ao fundo do túnel, e não só a nível profissional como pessoal também. Obrigado pela confiança que depositou em mim ao longo destes meses.

Quero também agradecer às pessoas com quem tive o prazer de trabalhar no CENIMAT/CEMOP. Em especial ao Eng. Nuno Correia, pela sua paciência para me ensinar quando estive a fazer deposições na câmara limpa, apesar de todos os percalços que ocorreram. Às Eng. Sónia Pereira e Alexandra Gonçalves por todas as dúvidas tiradas e também pela amizade que se foi construindo. À Dra. Joana Vaz Pinto e ao Dr. Elangovan por toda a ajuda e disponibilidade fornecida quando precisei de utilizar o DRX. Ao Dr. Pedro Barquinha um muito obrigado por todos aqueles dias passados no SEM a tentar obter as melhores imagens que eram possíveis.

Em especial, quero agradecer à Eng. Diana Gaspar e à Ana Baptista por todas as vezes que deixaram de fazer o seu trabalho para me poderem ajudar. Para além desta ajuda fundamental, e que é importante para qualquer pessoa que esteja na mesma situação que eu, criou-se uma amizade, amizade essa que me permitiu desabafar quando as coisas não estavam a correr tão bem e a festejar quando os resultados obtidos eram bons. Muito obrigado por todo este carinho, dedicação e apoio que me deram ao longo desta experiência.

Como não poderia deixar de ser, quero agradecer ao Professor Doutor Rodrigo Martins e à Professora Doutora Elvira Fortunato pela possibilidade de trabalhar nos melhores laboratórios de investigação da Europa e, sem qualquer dúvida, com a melhor equipa da Europa. Se não tivesse ao meu dispor todos os equipamentos que utilizei este projecto não passava de um planeamento.

A toda a minha família, que apesar de ser pequena nunca me faltou com nada... Sem eles nunca teria chegado aqui, não seria a pessoa que sou hoje... Um muito obrigado por todo o apoio e esforço que fizeram ao longo destes anos... Espero que um dia os possa recompensar...

A todos os meus amigos, em especial Ana Ramos, Ana Rodrigues, Carlos Pedroso, Sílvia Pinto, Fábio Covas e Rita Simões, por estes longos anos de amizade, por me terem acompanhado nos momentos bons e menos bons, por todas as lágrimas e sorrisos partilhados... Em parte este projecto também se deve a vós...

E por falar em amizade, não posso deixar de mencionar os meus colegas e amigos de sempre Ana Sofia Cruz, Joana Pereira, Bruno Brás e Ana Margarida Luz por estes 6 anos de convívio, em especial as duas primeiras dado que vivemos situações e sentimentos semelhantes durante este semestre. Obrigado por todos os momentos em que se abstraíram do vosso trabalho para me ouvirem, para me apoiarem... Foram muito importantes nestes últimos meses... E como não podia deixar de ser, um obrigado ao Gonçalo Pereira por todas as vezes que nos fizeste sorrir...

E finalmente às minhas instrutoras do VivaFit Amadora por me fazerem sorrir naqueles dias menos bons e pela preocupação em saber como tudo estava a correr... Foi ótimo poder contar com a boa disposição destas pessoas fantásticas, sempre com um sorriso e uma palavra amiga...

Penso que não me estou a esquecer de ninguém, mas de qualquer maneira, um muito obrigado a todas as pessoas que passaram pela minha vida, por todos os momentos partilhados, por me fazerem crescer e por me ensinarem coisas fantásticas... Obrigado por todas as lágrimas que foram limpas e trocadas por sorrisos... Sem vocês este trabalho teria sido impossível... Assim sendo, a todos vós dedico este trabalho que tanto gosto tive a fazer...

**Muito Obrigado!!!**

**Adriana Nogueira, Outubro 2010**

## Resumo

Este trabalho visa o desenvolvimento de materiais termocrómicos e/ou termoelétricos em filme fino.

O material de base escolhido para esse efeito foi o  $V_2O_5$ . Este foi produzido por Evaporação Térmica Resistiva e por *sputtering* como material singular ou na forma de liga com outros metais (Mo, Ta, W, Al, Ag, Cu, Ni, In, Sn) ou com outros óxidos ( $WO_3$ , SnO, NiO,  $Ta_2O_5$ ,  $NiW_{0,33}O_2$ , ZnO). As ligas foram produzidas a partir de misturas de materiais ( $V_2O_5+WO_3$ ,  $V_2O_5+SnO$ ,  $V_2O_5+NiO$ ,  $V_2O_5+Ta_2O_5$ ,  $V_2O_5+N_iW_{0,33}O_2$ ,  $V_2O_5+ZnO$ ) ou na forma de dupla camada de filmes finos.

O estudo consistiu na análise das propriedades electro-ópticas dos filmes produzidos, tal e qual depositados e também recozidos a  $400^\circ\text{C}$  à pressão atmosférica. As técnicas de caracterização utilizadas foram a espectroscopia do visível e infravermelho próximo, perfilometria, condutividade em função da temperatura e efeito de Hall. Para uma análise estrutural e morfológica, foram utilizadas as técnicas de DRX e SEM, respectivamente.

Os resultados obtidos permitiram verificar a influência do material do cadinho nas propriedades do  $V_2O_5$ . Amostras produzidas com cadinhos de Ta e Mo possuem condutividades que variam de  $10^{-8}$  para  $1\ (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$  após recozimento das amostras. A energia de activação tem uma variação de 0,8 eV para 0,1 eV. Outras propriedades interessantes foram obtidas nas ligas. Por exemplo, a liga  $V_2O_5+WO_3$  após recozimento apresenta uma transição semicondutor-isolante ( $T_{s-i}$ ) a cerca de  $50^\circ\text{C}$ , com uma variação na condutividade superior a 6 ordens de grandeza, mantendo-se a energia de activação. O filme de SnO também apresentam uma  $T_{s-i}$  a  $30^\circ\text{C}$  e no filme SnO/ $V_2O_5$  observa-se uma  $T_{s-i}$  a  $80^\circ\text{C}$ . Estes resultados abrem caminho à controlabilidade da temperatura de transição semicondutor-isolante ( $T_{s-i}$ ) que por sua vez abre novas perspectivas de aplicação em dispositivos electro-ópticos, como por exemplo janelas termoelétricas, sensores de temperatura, termístores, etc.

Para além das propriedades referidas anteriormente, verificou-se que algumas amostras possuem um potencial termoelétrico elevado à temperatura ambiente. Nas amostras de  $V_2O_5+WO_3$  o potencial medido para um gradiente de temperatura de  $40^\circ\text{C}$  é de cerca de 1 mV, enquanto que para as amostras de  $V_2O_5$  (W) é de aproximadamente 3,5 mV. Estes resultados proporcionam boas perspectivas na utilização destes materiais em dispositivos termoelétricos de filme fino.

Em resumo, com este trabalho conseguiu-se abranger novas áreas de estudo dentro dos óxidos semicondutores com propriedades termocrómicas e/ou termoelétricos, que devem ser exploradas em trabalhos futuros.

## Abstract

The aim of this work is to develop thermochromic and/or thermoelectric materials based in the thin films technology.

The selected material for this study was  $V_2O_5$ . It was produced by Resistive Thermal Evaporator and Sputtering as a single material or forming alloys with other metals (Mo, Ta, W, Al, Ag, Cu, Ni, In, Sn) or oxides ( $WO_3$ , SnO, NiO,  $Ta_2O_5$ ,  $NiW_{0,33}O_2$ , ZnO). The alloys were produced from mixture materials ( $V_2O_5+WO_3$ ,  $V_2O_5+SnO$ ,  $V_2O_5+NiO$ ,  $V_2O_5+Ta_2O_5$ ,  $V_2O_5+ NiW_{0,33}O_2$ ,  $V_2O_5+ZnO$ ) or in double layer of thin films.

The electro-optics properties of the produced thin films were study as deposited and after annealing at  $400^\circ\text{C}$  under atmospheric pressure. The characterization techniques used were UV-VIS-NIR spectroscopy spectroscopy, profilometry, conductivity vs temperature and Hall Effect. The DRX and SEM techniques were used to structural and morphologic characterization, respectively.

It became clear from the obtained results that the crucibles used for material deposition influences the  $V_2O_5$  properties. The samples produced with Ta and Mo crucible have conductivities changing from  $10^{-8}$  and  $1 (\Omega.\text{cm})^{-1}$  after annealing with activation energy varying between 0,8 and 0,1 eV. Others interesting properties were obtained in alloys. For example, the  $V_2O_5+WO_3$  alloy, after annealing, present a semiconductor-to-insulator transition ( $T_{s-i}$ ) at  $50^\circ\text{C}$ , with a variation in conductivity above 6 orders of magnitude, keeping constant the values of activation energy. The films of SnO also exhibit  $T_{s-i}$  at  $30^\circ\text{C}$  and while for SnO/ $V_2O_5$  sample this transition happens at  $80^\circ\text{C}$ . These results, mainly in which concerns the controllability of the semiconductor-to-insolating, open new field of application in electro-optics devices, like for example thermoelectric windows, temperature sensors, thermistors, etc.

Some of the studied samples we observe the presence of high thermoelectric potential at room temperature.  $V_2O_5+WO_3$  sample had a thermoelectric potential, for  $40^\circ\text{C}$  gradient temperature, of about 1 mV and  $V_2O_5$  (W) sample had 3,5 mV. It is possible to conclude that these materials are potential to be applied in thin film thermoelectric devices.

In summary, with this work it is open new research area within semiconductors oxides with thermochromic and/or thermoelectric properties that should be explored in future works.

## Símbolos e Acrónimos

DRX – Difracção de Raio-X

SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento

TCO – Óxido Condutor Transparente

CEMOP – Centro de Excelência de Microelectrónica e Optoelectrónica de Processos

CENIMAT – Centro de Investigação de Materiais

DCM – Departamento de Ciências dos Materiais

$T_{s-i}$  – Transição semiconductor-isolante

$T_{m-s}$  – Transição metal-semiconductor

$T_c$  – Temperatura de transição

PVD – *Physical Vapor Deposition*

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

IBED - *Ion Beam Enhanced Deposition*

$E_{op}$  – Hiato óptico

$\alpha$  – Coeficiente de absorção

$h$  – Constante de *Plank*

$\nu$  – Frequência de radiação incidente

$B$  – Constante de proporcionalidade

$T$  – Quantidade de luz transmitida

$d$  – Espessura da amostra

$\rho$  – Resistividade eléctrica

$n_0$  – Concentração de portadores de carga

$\mu_H$  – Mobilidade de Hall

$V_H$  – Tensão de Hall

$\Delta E$  – Energia de activação

$\sigma$  – Condutividade eléctrica

$\sigma_0$  – Factor pré-exponencial

$k$  – Constante de *Boltzann*

GZO – Óxido de gálio dopado com zinco

R – Recozido

$T_s$  – Temperatura do substrato



## Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract .....	iv
Símbolos e Acrónimos.....	v
Índice de Tabelas .....	vii
Índice de Figuras.....	vii
Objectivos.....	1
Capítulo 1 - Introdução .....	2
1.1. Contextualização.....	2
1.2. Transição do VO <sub>2</sub> .....	3
1.3. O Cromismo.....	4
1.3.1. Termocromismo.....	5
1.4.4 Electrochromismo.....	6
1.5. Dopagem do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	6
ZnO como dopante do VO <sub>2</sub> .....	7
1.5.2 W como dopante do VO <sub>2</sub> .....	7
1.5.4. Mo como dopante de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	8
Ta como dopante de VO <sub>2</sub> .....	8
Bibliografia .....	10

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Temperaturas de transição para diferentes fases de VO <sub>x</sub> [6].....	4
Tabela 1.2 - Tipos de cromismo [10].....	4

## Índice de Figuras

Figura 1.1 - Representação da estrutura monoclinica (A) e tetragonal (B) do VO <sub>2</sub> [4]. .....	2
Figura 1.2 - Variação da condutividade com temperatura para VO <sub>2</sub> [5]. .....	3
Figura 1.3 - Exemplos de aplicações de tipos de cromismo [11, 12 e 13].....	4
Figura 1.4 - Demonstração esquemática das janelas termocrómicas [4]. .....	5
Figura 1.5 - Reacção de inserção/extracção de iões no V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [17]. .....	6
Figura 1.6 - Estrutura rútilo do VO <sub>2</sub> [18]. .....	6

Figura 1.7 - Variação da resistividade com a temperatura do filme de VO <sub>2</sub> dopado com W a diferentes t <sub>f</sub> : (1) 700°C, (2) 900°C e (3) 1000°C [3].	8
Figura 1.8 - DRX dos filmes depositados por IBED [20].	9
Figura 1.9 - Variação da resistência com a temperatura dos filmes de VO <sub>2</sub> depositados por IBED [20].	9

## **Objectivos**

Neste documento apresenta-se o estudo efectuado no Desenvolvimento de Materiais Termocrómicos/Termoeléctricos, desenvolvido no CENIMAT/CEMOP e DCM, para obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

Com este trabalho pretende-se desenvolver materiais termocrómicos/termoeléctricos, produzidos por Evaporação Térmica Resistiva, Pulverização Catódica por Radiofrequência assistida por Magnetron e Evaporação Térmica assistida por Canhão de Electrões.

No primeiro capítulo, encontra-se uma breve contextualização do trabalho realizado, seguido do segundo capítulo, onde se descreve as técnicas utilizadas na produção e caracterização dos filmes finos, bem como o procedimento experimental dos mesmos. O terceiro capítulo apresenta os resultados obtidos e respectivas discussões. Finalmente, o quarto capítulo diz respeito às conclusões do trabalho e perspectivas futuras para o mesmo.

## Capítulo 1 - Introdução

### 1.1. Contextualização

O  $\text{VO}_x$  consiste num material promissor na área da microelectrónica, optoelectrónica e electroquímica devido às propriedades que apresenta, tais como multivalência, estrutura em camadas, vasto hiato óptico, boa estabilidade óptica e térmica, excelentes propriedades termoeléctricas, entre outras. [1]

Esta panóplia de propriedades permite a aplicação do  $\text{VO}_x$  em *gates* ópticas para geradores de laser pulsado, janelas termocrómicas, limitadores ópticos, sensores térmicos, bolómetros (serve para efectuar a medição da radiação electromagnética incidente), dispositivo de comutação eléctrica e luz infravermelha e meio de armazenamento. Estas aplicações dependem das propriedades que o filme de  $\text{VO}_2$  possui, tais como  $T_c$  (temperatura de transição), reflectância e a forma da histerese obtida após arrefecimento/aquecimento. Por exemplo, filmes com uma histerese térmica entre 12 a 20°C e uma transição estreita (4-6°C) servem para produzir elementos de memória. Por outro lado, filmes com uma histerese estreita (3-5°C) e uma ampla transição (25-35°C) são aplicáveis em limitadores ópticos. [2, 3]

Uma das propriedades mais estudadas do óxido de vanádio, desde 1959, consiste na transição metal-semicondutor ( $T_{m-s}$ ), ou metal-isolante ( $T_{m-i}$ ) como outros autores defendem, que ocorre a uma  $T_c$  de 68°C. Apesar de ser uma temperatura bastante superior à temperatura ambiente, o óxido de vanádio é o material com  $T_c$  mais próxima da temperatura ambiente. Por outro lado, a  $T_c$  pode ser alterada consoante as impurezas que se introduz na rede deste material. Esta transição que o óxido de vanádio possui é reversível e corresponde a uma mudança de fase estrutural de monoclinico ( $T < T_c$ ) para tetragonal ( $T > T_c$ ), como podemos observar na Figura 1. [4, 3]

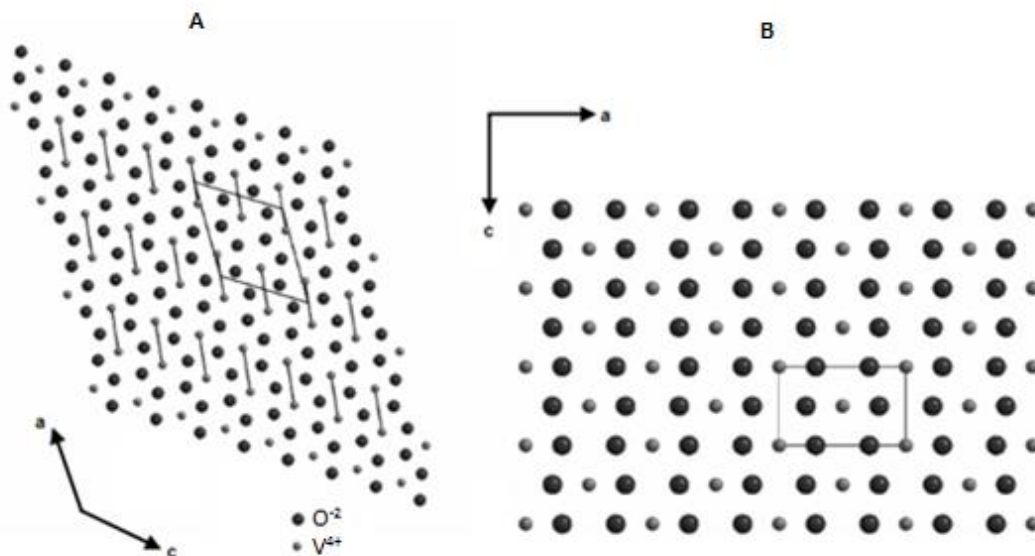


Figura 1.1 - Representação da estrutura monoclinica (A) e tetragonal (B) do  $\text{VO}_2$  [4].

Anteriormente à  $T_{m-s}$ , os átomos do óxido de vanádio encontram-se no plano (100) na fase monoclinica. Após a temperatura de transição, o plano dos átomos vai sofrer uma alteração para o plano (001), devido à quebra das ligações do par  $\text{V}^{4+}\text{-V}^{4+}$ , permutando para a fase

tetragonal, permitindo assim uma condução metálica. Deste modo, ocorre um aumento da condutividade eléctrica e da reflectividade na região dos infravermelhos.

Devido a esta última propriedade mencionada, o óxido de vanádio pode ser utilizado como material termocrómico e, assim, ser utilizado como revestimento nas janelas termocrómicas. [4]

## 1.2. Transição do VO<sub>2</sub>

Relativamente à transição do VO<sub>2</sub> aos 68°C, diferentes autores têm diferentes opiniões quanto ao tipo de transição inerente a este material.

*Darling et al* e *Lee et al* defendem que esta transição que ocorre no VO<sub>2</sub> consiste numa transição metal-isolante (ver Figura 1.2), transição essa que também ocorre no V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Assim sendo, para temperaturas inferiores à T<sub>c</sub>, VO<sub>2</sub> apresenta uma estrutura monoclinica. Após a T<sub>c</sub>, existe uma mudança de fase para a fase tetragonal, tal como referido anteriormente. [5, 6]

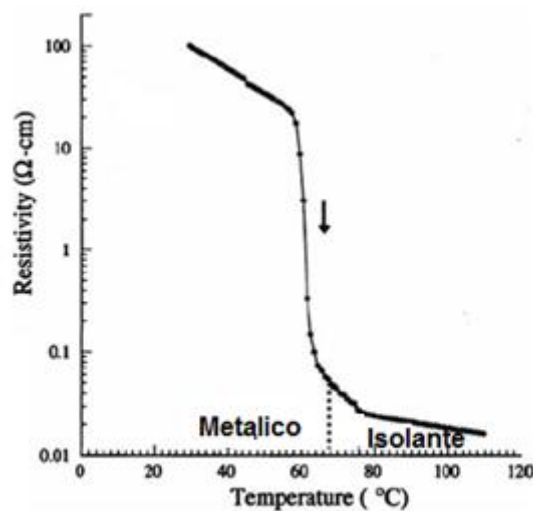


Figura 1.2 - Variação da condutividade com temperatura para VO<sub>2</sub> [5].

Por outro lado, autores como *Ilinski et al*, *Parkin et al* e *Saitzek et al* afirmam que se trata de uma transição metal-semicondutor (MST) dado que, após a T<sub>c</sub>, o material possui uma banda de valência característica de um semicondutor (0,7 eV) [4, 1 e 6]. Apesar de defenderem uma transição diferente, esta ocorre à T<sub>c</sub> de 68°C, passando de uma estrutura monoclinica para uma estrutura tetragonal.

*Goodenough* tentou explicar esta transição com base em princípios químicos. Assim, sendo, ele afirmou que existia a possibilidade de uma transição antiferroelétrica associada à transição metal-semicondutor. Inicialmente construiu um diagrama de níveis de energia para a fase tetragonal do VO<sub>2</sub> e argumentou que o emparelhamento V-V torna-se energeticamente estável no arrefecimento, após o rearranjo da estrutura de bandas de modo a formar a fase monoclinica. Deste modo, *Goodenough* argumentou que existiriam duas temperaturas de transição:

- T<sub>c</sub> devido à distorção antiferroelétrica
- T'<sub>c</sub> devido à distorção cristalográfica, que surge no VO<sub>2</sub>. [4]

Deste modo, esta transição consiste numa transição antiferroelétrico-paraelétrico.

É de referir ainda que esta mudança de fase após a T<sub>c</sub> ocorre em apenas 1% da célula unitária, aproximadamente. [9]

Até agora só foi referido a  $T_c$  do  $VO_2$ , mas no total existem trinta diferentes fases entre VO e  $V_2O_5$ , o que implica a existência de diferentes  $T_c$  consoante a fase escolhida. Na Tabela 1.1 encontram-se as  $T_c$  das fases mais conhecidas de  $VO_x$ . [6]

Tabela 1.1 - Temperaturas de transição para diferentes fases de  $VO_x$  [6].

Material	Temperatura de Transição (°C)
$VO_2$	68
$V_2O_3$	134
$V_2O_5$	250

O  $V_2O_5$  apresenta-se numa única estrutura, a estrutura ortorrômbica. [1 e 5]

### 1.3. O Cromismo

Como foi referido anteriormente, o  $VO_2$  pode ser utilizado como material termocrómico.

O termocromismo, tal como o nome indica, consiste num tipo de cromismo (ver Tabela 1.2), ou seja, as propriedades ópticas do material alteram-se perante um estímulo exterior (ver Figura 1.3. [10]

Tabela 1.2 - Tipos de cromismo [10].

Tipos de cromismo	Estímulo exterior
Termocrómico	Temperatura
Electrocrómico	Aplicação de diferença de potencial
Fotocrómico	Exposição à luz ultravioleta
Gasocrómico	Redução/oxidação quando exposto a gases
Piezocromismo	Pressão mecânica
Ionocromismo	Presença de determinados iões
Tribocromismo	Existência de atrito entre materiais



Figura 1.3 - Exemplos de aplicações de tipos de cromismo [11, 12 e 13].

O  $\text{VO}_2$  consiste num material cujas propriedades ópticas se alteram perante a temperatura e aplicação de diferença de potencial, ou seja, apresenta propriedades termocrómicas e electrocrómicas.

### 1.3.1. Termocromismo

Existem diversos materiais termocrómicos como por exemplo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . [14] Porém, o  $\text{VO}_2$  e o  $\text{V}_2\text{O}_5$  são dos materiais termocrómicos mais estudados devido às suas propriedades multifacetadas.

O revestimento termocrómico nas janelas tem sofrido um grande desenvolvimento ao longo dos anos. A alteração das propriedades ópticas perante a temperatura é normalmente acompanhada por uma mudança de fase estrutural após  $T_c$ . Estes revestimentos podem ser aplicados em regiões onde as mudanças climáticas sejam bastante acentuadas, como o centro e norte da Europa, Japão, Estado Unidos e Canadá. Recorrendo a estes revestimentos é possível reduzir a utilização do ar condicionado, evitando assim a emissão de gases poluentes para o ambiente.

Como já foi referido anteriormente,  $\text{VO}_2$  possui esta transição aos  $68^\circ\text{C}$ , o que implica a existência de dois diferentes fenómenos. Para temperaturas inferiores a  $T_c$  o material mostra-se transparente perante a radiação do visível e infravermelho, ou seja, a maior parte da radiação passa para o interior dos edifícios, aumentando assim a temperatura no interior destes. Contrariamente, para temperaturas superiores a  $T_c$  o revestimento termocrómico reflecte os raios infravermelhos, impedindo que o calor se instale no interior dos edifícios (ver Figura 1.4).

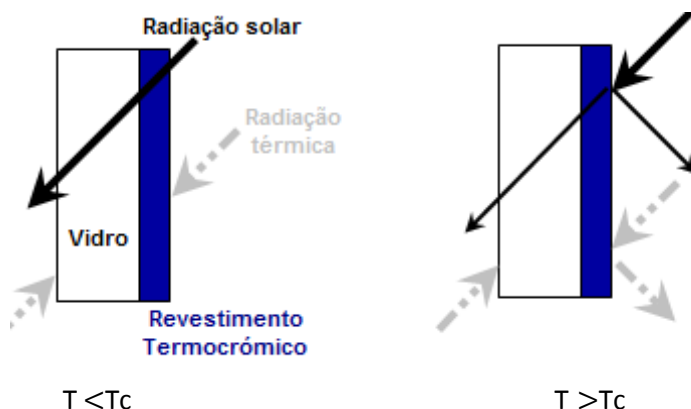


Figura 1.4 - Demonstração esquemática das janelas termocrómicas [4].

Porém, a temperatura de transição do  $\text{VO}_2$  é bastante elevado para se obter a temperatura desejada no interior dos edifícios, que ronda os  $18$  a  $25^\circ\text{C}$ . Como foi referido anteriormente, esta temperatura pode ser reduzida ao introduzirmos certas impurezas no  $\text{VO}_2$ . [4]

*Lee et al* defende que a cristalinidade e estequiometria do filme fino de  $\text{VO}_2$  são duas importantes condições para este ser termocrómico. A questão da estequiometria pode ser resolvida através da técnica evaporação térmica assistida por canhão de electrões e técnicas de *sputtering*. [15]

Relativamente à cristalização do filme de  $\text{VO}_2$ , esta pode ser obtida através do aquecimento do substrato a temperaturas superiores a  $450^\circ\text{C}$  durante a deposição do filme ou efectuar o recozimento após a deposição. [15, 16]

Porém, apesar da possibilidade de reduzir a  $T_c$ , os revestimentos termocrómicos são difíceis de produzir em larga escala e apresentam uma reduzida transmitância luminosa, apenas cerca de  $30$  a  $40\%$ . [15]

#### 1.4.4 Electrochromismo

Os materiais electrocrómicos podem ser aplicados em vidros inteligentes, clarabóias, *displays* de grandes áreas e vidros para automóveis, incluindo espelhos. A maior parte destas aplicações implica um substrato rígido, porém, actualmente, investiga-se a possibilidade das janelas electrocrómicas serem efectuadas em substratos flexíveis.

O  $V_2O_{5-z}$  tem sido maioritariamente aplicado em dispositivos electrocrómicos como o contra-eléctrodo. Este material no seu estado colorido apresenta uma coloração amarela que é reversível. Assim sendo, quando se inverte a polaridade da diferença de potencial aplicada, o  $V_2O_{5-z}$  apresenta uma coloração azul claro, devido à inserção de iões e electrões que formam vanádio bronce ( $M_xV_2O_{5-z}$ ), de acordo com a Figura 1.5, onde  $M^+$  corresponde a iões de  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  ou  $K^+$ . [17]

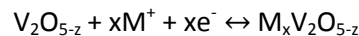


Figura 1.5 - Reacção de inserção/extracção de iões no  $V_2O_5$  [17].

#### 1.5. Dopagem do $V_2O_5$

A introdução de impurezas como dopantes no  $V_2O_5$  tem como objectivo reduzir a  $T_c$ , de modo a que esta temperatura seja a mais próxima da temperatura ambiente.

Estudos realizados demonstraram que iões metálicos de alta valência, como  $W^{6+}$  e  $Nb^{5+}$ , utilizados como dopantes proporcionam o decréscimo da  $T_c$ . Por outro lado, iões de baixa valência, como o  $Al^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ , provocam o aumento da  $T_c$ .

*Goodenough* observou na análise de DRX a existência de uma segunda fase semicondutora entre a fase monoclinica ( $T < T_c$ ) e a fase tetragonal ( $T > T_c$ ) nas amostras dopadas. Se a amostra tiver sido dopada com iões de baixa valência, esta segunda fase semicondutora apresenta uma estrutura ortorrômbica, enquanto se for dopada com iões de elevada valência a estrutura presente é rútilo (ver Figura 1.6). [4]

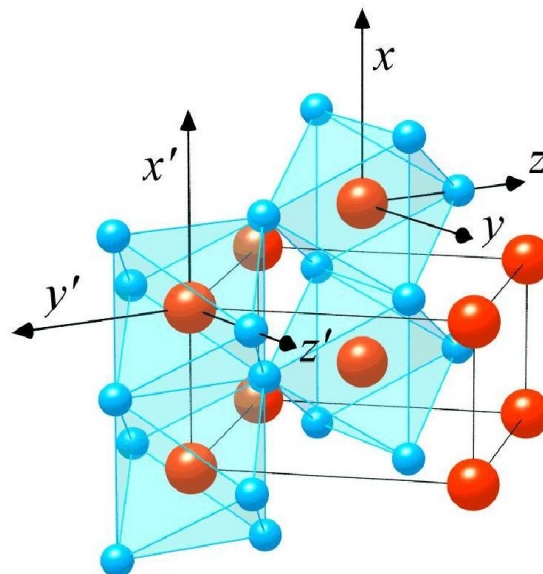


Figura 1.6 - Estrutura rútilo do  $VO_2$  [18].

Dopantes que levem à introdução de electrões na banda de valência do vanádio, tais como os catiões com valência superior à do  $V^{4+}$  ( $W^{6+}$  e  $Nb^{5+}$ ) ou aniões inferiores ao  $V^{4+}$  (F), ajudam a estabilização da distorção antiferroelétrica na fase de baixa temperatura. É o caso, por exemplo, do  $Al^{3+}$  que quando utilizado como impureza dopante ajuda à estabilização da distorção antiferroelétrica na fase de baixa temperatura.



Alguns dos materiais utilizados como dopantes, através da técnica de sol-gel, são o ouro, o molibdénio, o nióbio e o alumínio. Estudos mostram que, através da técnica de *co-doping*, dopantes como molibdénio e tungsténio, ou tungsténio e titânio reduzem a  $T_c$ . [4]

### ZnO como dopante do VO<sub>2</sub>

O ZnO como impureza dopante no VO<sub>2</sub> foi estudado por *Te-Wei Chiu et al.* através da deposição por laser pulsado, em substrato de vidro. Verificaram que com a introdução do ZnO a intensidade dos picos detectados no difractograma (VO<sub>2</sub> (011) perto dos 29°) aumentava, bem como a probabilidade da existência de VO<sub>2</sub> policristalino. Verificaram também que a intensidade do pico aumentava com o aumento da espessura do ZnO. Por outro lado, fixando a espessura de ZnO em 5 nm e variando a espessura de VO<sub>2</sub> verificou-se que o plano (011) deixou de existir, aparecendo assim o plano de difracção (020) e (040).

As características ópticas do VO<sub>2</sub> dopado com ZnO são alteradas para temperaturas de transição de 80°C, apresentando uma reflectância elevada acima desta temperatura e uma reflectância reduzida aos 25°C [8]. Assim, neste estudo verificaram que por dopagem do VO<sub>2</sub> com ZnO a temperatura de transição foi incrementada de 60° para 80°C. Embora para aplicações como revestimentos termocrómicos nas janelas este valor seja bastante elevado, para outras aplicações da optoelectrónica pode ser vantajoso.

### 1.5.2 W como dopante do VO<sub>2</sub>

Até à actualidade, o W é o material mais utilizado como impureza do VO<sub>2</sub> de modo a reduzir a sua  $T_c$  até próximo da temperatura ambiente.

Estudos efectuados mostraram que a utilização do W como dopante permite a diminuição da transmitância na região do visível e do infravermelho, logo o aumento da reflectância nestas regiões para temperaturas superiores à  $T_c$ , e as propriedades eléctricas entre a transição decrescem. Isto porque a dopagem do V<sup>4+</sup> com W<sup>6+</sup> implica a introdução de electrões na rede cristalina do VO<sub>2</sub>, afectando assim a  $T_c$ .

*Burkhardt et al* investigaram as propriedades termocrómicas que as impurezas de W e F traziam ao filme VO<sub>2</sub> depositado por pulverização catódica assistida por radiofrequência e verificou que estes elementos afectam a  $T_c$  quase independentemente. Por outro lado, *M. Soltani et al* e *Takahashi et al* estudaram as propriedades termocrómicas que as impurezas W e Ti traziam ao filme de VO<sub>2</sub> e verificaram que existia uma interacção entre as impurezas, mas a  $T_c$  era superior se apenas se utilizasse o W como único dopante. [2]

*Berezina et al* efectuaram o estudo da dopagem do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com W através da técnica sol-gel. Neste processo, a solução foi recozida em vácuo durante uma hora, variando a temperatura,  $t_f$ , ( $T_f(V_2O_5)=680^\circ C$ ) e efectuou-se o estudo da resistividade em função da temperatura, como mostra a Figura 1.7. [3]

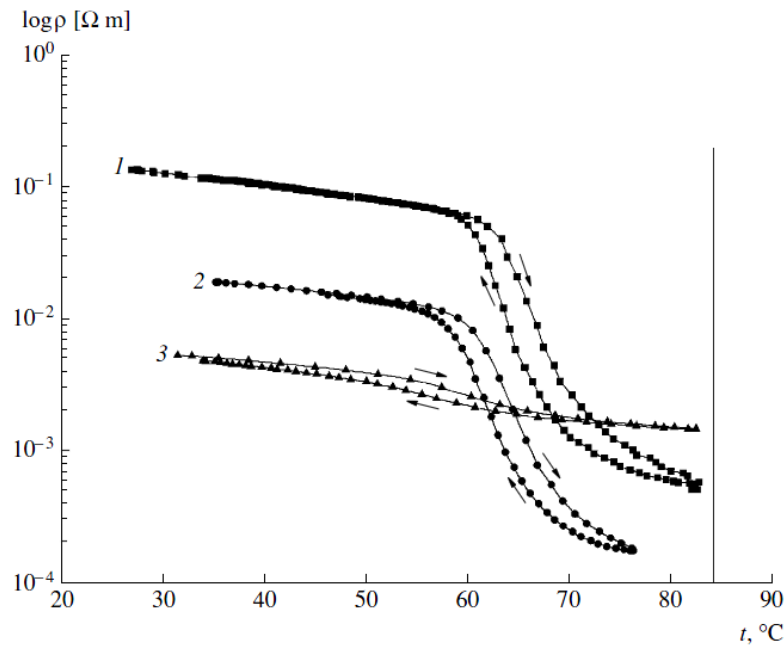


Figura 1.7 - Variação da resistividade com a temperatura do filme de VO<sub>2</sub> dopado com W a diferentes t<sub>f</sub>: (1) 700°C, (2) 900°C e (3) 1000°C [3].

Verificaram que o aumento de t<sub>f</sub> implica um decréscimo da histerese correspondente à T<sub>m-s</sub>, dado que quando t<sub>f</sub>=1000°C, a T<sub>m-s</sub> é praticamente indistinguível, mas quando t<sub>f</sub>= 700°C obtém-se uma histerese bem definida. [3]

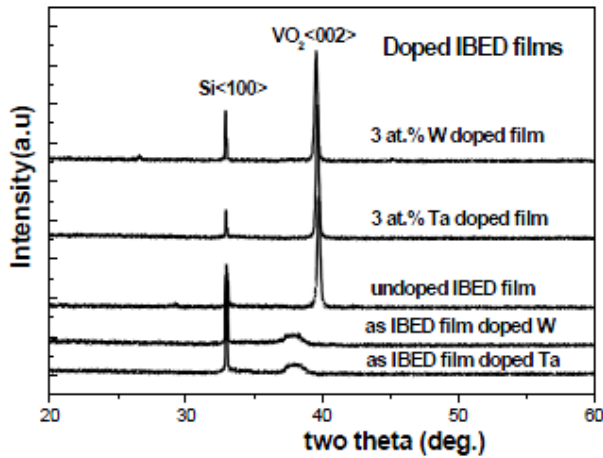
#### 1.5.4. Mo como dopante de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A dopagem do VO<sub>2</sub> com Mo abre as portas para aplicações termocrómicas, dado que permite o decréscimo da T<sub>c</sub>, tal como acontece com W.

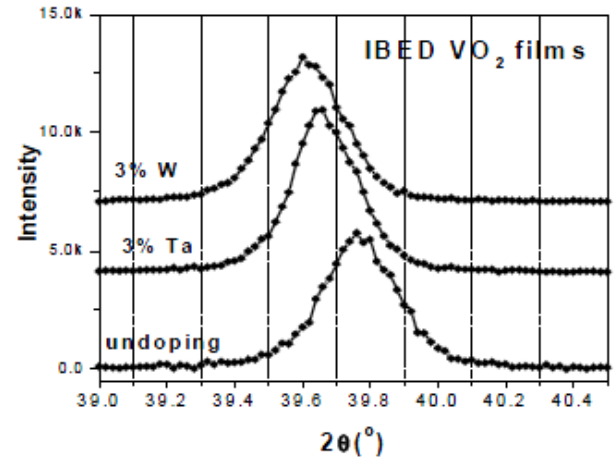
*Hai-Ning Cui* na sua Tese de Doutoramento estudou o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopado com Mo utilizando a técnica pulverização DC reactiva com magnetron. A deposição do filme foi efectuada com diferentes tempos de deposição, com 20% de P<sub>O<sub>2</sub></sub> e um rácio de Mo que variou entre 0 e 18,9%. Os resultados obtidos indicaram existir uma variação nos valores da resistividade entre o aquecimento e arrefecimento da amostra, que é função da concentração do dopante (Mo) mas não demonstrou existir uma temperatura de transição definida. Por outro lado os filmes são cristalino após recozimento a 400°C e amorfo quando não recozidos [19].

#### Ta como dopante de VO<sub>2</sub>

*Li Jinhua et al* efectuaram o estudo do VO<sub>2</sub> dopado com 3% de Ta, recorrendo a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, através da técnica de *Ion Beam Enhanced Deposition* (IBED), em substratos de vidro, e, após deposição, recozeram o filme obtido de modo a formar um composto policristalino. [20]



(a)



(b)

Figura 1.8 - DRX dos filmes depositados por IBED [20].

Por análise de DRX (ver Figura 1.8) observaram um deslocamento do pico corresponde ao  $\text{VO}_2$  com orientação (002) consoante o dopante utilizado. Tal tem consequências em  $T_c$  (ver Figura 1.9), quando o filme não é dopado, apresenta uma transição aos  $64^\circ\text{C}$ , se for dopado com Ta a transição ocorre aos  $48^\circ\text{C}$  e com W ocorre aos  $32^\circ\text{C}$ . O que implica que a dopagem de Ta proporciona o decréscimo da  $T_c$  do  $\text{VO}_2$  em pelo menos  $20^\circ\text{C}$ . [20]

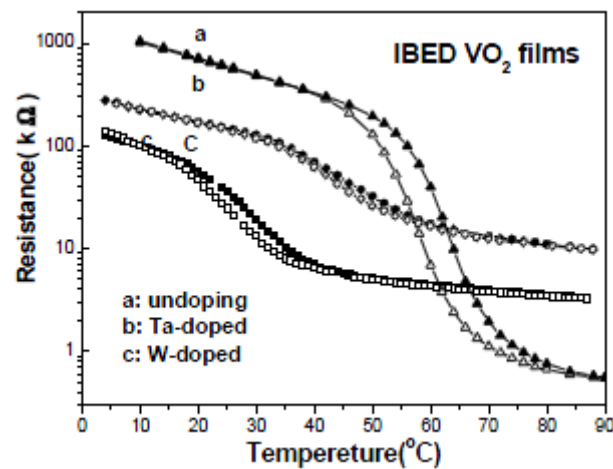


Figura 1.9 - Variação da resistência com a temperatura dos filmes de  $\text{VO}_2$  depositados por IBED [20].

## Bibliografia

- [1] Alaa Akl, *Crystallization and electrical properties of  $V_2O_5$  thin films prepared by RF sputtering*, Applied Surface Science, vol. 253 (2007) 7094-7099
- [2] Yan Jiazhen et al., *Effect of Mo-W Co-doping in semiconductor-metal phase transition temperature of vanadium oxide film*, Thin Solid Films, vol. 516 (2008) 8554-8558
- [3] O. Berezina et al., *Metal-Semiconductor Transition in Nonstoichiometric Vanadium Dioxide Films*, Inorganic Materials, vol. 43 (2007) 505-511
- [4] Ivan Parking et al., *Intelligent Thermochromic Windows*, Products of Chemistry, vol. 83 (2006) 393-396
- [5] Robert Darling et al., *Structure, Properties and MEMS and microelectronic applications of vanadium oxides*, Sāadhanā, vol. 34 (2009) Part 4, 531-542
- [6] Jang Woo Lee et al., *Metal-Insulator Transitions in Polycrystalline  $VO_x$  Thin Films*, Integrated Ferroelectrics, vol. 80 (2006) 181-188
- [7] Sébastien Saitzek et al.,  *$VO_2$  thin films deposited on silicon substrates from  $V_2O_5$  target: Limits in optical switching properties and modeling*, Thin Solid Film, vol. 516 (2008) 891-897
- [8] Te-Wei Chiu et al., *Grow of b-axis Oriented  $VO_2$  Thin Films on Glass Substrates using ZnO Buffer Layer*, Applied Surface Science, 2008
- [9] P. Jin et al., *Design, formation and characterization of a novel multifunctional window with  $VO_2$  and  $TiO_2$  coatings*, Material Science & Processing, vol. 77 (2003) 455-459
- [10] C. Granqvist et al., *Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic material and devices*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 93 (2009) 2032-2039
- [11] <http://eletronicos.hsw.uol.com.br/tecido-display2.htm>, consultado a 9 de Outubro de 2010
- [12] [http://www.plasetoy.com/?q=Innovacion\\_en\\_Plastic\\_Electronics\\_en\\_Juguetes](http://www.plasetoy.com/?q=Innovacion_en_Plastic_Electronics_en_Juguetes), consultado a 9 de Outubro de 2010
- [13] <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=material-fotocromico-abre-caminho-para-tecnologias-futuristicas&id=010160090518>, consultado a 9 de Outubro de 2010
- [14] Hai-Ning Cui et al., *Thermochromic properties of vanadium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering*, Thin Solid Films, vol. 516 (2008) 1484-1488
- [15] Moon-Hee Lee et al., *Better thermochromic glazing of windows with anti-reflection coating*, Thin Solid Films, vol. 365 (2000) 5-6

- [16] V. Klimov et al., *Effect of Crystallization of Amorphous Vanadium Dioxide Films on the Parameters of a Semiconductor-Metal Phase Transition*, Semiconductors, vol. 37 (2003) 370-374
- [17] Yung-Sen Lin et al., *Reactive sputtering deposition of  $V_2O_{5-x}$  on flexible PET/ITO substrates for electrochromic devices*, Surface & Coatings Technology, vol. 202 (2008) 5641-5645
- [18] <http://www.cpht.polytechnique.fr/cpht/correl/highlights/vo2.htm>, consultado a 9 de Outubro de 2010
- [19] Hai-Ning Cui, *Preparation and characterization of optical multilayered coatings for smart windows applications*, Tese de Doutorado da Universidade do Minho, 2005
- [20] Li Jinhua et al., *Property comparison between tantalum and tungsten doped polycrystalline  $VO_2$  thin films*
- [21] O. Berezina et al., *Properties of Tungsten-Doped Vanadium Oxide Films*, Technical Physics Letters, vol. 33 (2007) 552-555